

6/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009095801

WPI Acc No: 1992-223227/199227

XRAM Acc No: C92-100665

Removing bitterness from beta-gluco-oligosaccharide - by reducing with hydrogen@ in presence of catalyst e.g. Raney nickel, can be used as dietetic sweetener

Patent Assignee: NIPPON SHOKUHIN KAKO KK (NISO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4148661	A	19920521	JP 90271352	A	19901009	199227 B
JP 3020583	B2	20000315	JP 90271352	A	19901009	200018

Priority Applications (No Type Date): JP 90271352 A 19901009

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 4148661 A 6 A23L-001/236

JP 3020583 B2 5 A23L-001/236 Previous Publ. patent JP 4148661

Abstract (Basic): JP 4148661 A

The method comprises reducing beta-gluco-oligosaccharide (I). (I) is selected from cellobiose, sorbose, laminaribiose, gentiobiose, 4-O-beta-D-gentio- oligosyl-D-glucose and 6-O-beta-D-gentio-oligosyl-D-glucose.

Pref. the redn. is effected by adding reducing catalyst (e.g. Raney Ni, Pt-C, Ru-C, Pd-C) in the aq. soln. of (I) and hydrogenating it at 80-170 deg. C under H₂ at 50-200 kg/cm² pressure.

USE/ADVANTAGE - The bitterness of (I) can be removed and round sweetness can be given to it. Thus improved (I) can be used as dietetic sweetener, the improving agent for intestine flora, etc

⑯ 公開特許公報 (A) 平4-148661

⑯ Int. Cl.

A 23 L	1/236
A 23 G	3/00
A 23 L	1/015
	1/09
C 07 H	3/00

識別記号

101

庁内整理番号

A

7823-4B
9161-4B
6977-4B
2121-4B
7822-4C

⑯ 公開 平成4年(1992)5月21日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑯ 発明の名称 β -グルコオリゴ糖の苦味除去法

⑯ 特願 平2-271352

⑯ 出願 平2(1990)10月9日

⑯ 発明者	岡田 厳太郎	静岡県静岡市大谷3800-151番地
⑯ 発明者	戸塚 篤史	静岡県富士市今泉2954 日食木ノ宮社宅2-105号
⑯ 発明者	中久喜 輝夫	静岡県三島市加茂57 加茂グリーンヒル7号
⑯ 発明者	海野 剛裕	静岡県静岡市瀬名川681-7
⑯ 出願人	日本食品化工株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
⑯ 代理人	弁理士 松井 茂	

明細書

1. 発明の名称

 β -グルコオリゴ糖の苦味除去法

2. 特許請求の範囲

(1) β -グルコオリゴ糖を還元処理することを特徴とする β -グルコオリゴ糖の苦味除去法。

(2) 前記 β -グルコオリゴ糖が、セロビオース、ソフォロース、ラミナリビオース、ゲンチオビオース、4- β -D-グルコース及び6- β -D-グルコースからなる群より選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項記載の β -グルコオリゴ糖の苦味除去法。

(3) 前記4- β -D-グルコースが、4- β -D-グルコース、4- β -D-グルコース及びそれ以上の重合度のものであり、前記6- β -D-グルコースが、6- β -D-グルコース (ゲンチオトリオース)、6- β -D-グル

リオシル- β -グルコース (ゲンチオテトラオース) 及びそれ以上の重合度のものである特許請求の範囲第2項記載の β -グルコオリゴ糖の苦味除去法。

(4) 前記 β -グルコオリゴ糖を含有する水溶液に還元触媒を添加し、水素圧力50~200kg/cm²、温度80~170℃の条件下で、前記還元処理を行なう特許請求の範囲第1~3項のいずれか一つに記載の β -グルコオリゴ糖の苦味除去法。

(5) 前記還元触媒として、ラネー・ニッケル、白金カーボン、ルテニウム・カーボン、パラジウム・カーボンから選ばれた少なくとも一種を用いる特許請求の範囲第4項記載の β -グルコオリゴ糖の苦味除去法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、ダイエクリー甘味料として、あるいは国内フローラ改善物質として、食品、飲料、医薬品などに使用できる β -グルコオリゴ糖の苦味除去法に関する。

「従来の技術」

各種飲食品の製造において、砂糖、水飴、グルコース、マルトース、異性化糖など各種の糖質が甘味料として使用されてきた。しかし、これらの糖質は、グルコース又はグルコースが α -グルコシド結合した糖であり、体内で分解されてエネルギー源となるため、過剰に摂取すると、肥満を招いたり、糖尿病などの成人病を誘発するという問題があった。また、アスパルテーム等のノンカロリーの合成甘味料も開発されている。しかし、合成甘味料は、自然物でないことから、人体に対する安全性に不安があった。

一方、近年、腸内におけるフローラ（細菌叢）が人間の健康と係わりをもっていることが知られ、腸内細菌に対する関心が高まっている。例えばビフィズス菌は、人間の腸内フローラを構成する主要な菌種のひとつであり、例えば腸内の腐敗性細菌や病原菌の生育抑制など、人や動物に対して種々の有益な生理的役割をはたすことが知られている。このビフィズス菌は、各種の疾患や加齢

苦味を有しているため、食品等の種類によっては風味に悪影響を与えるため、適用範囲が限定されるという問題点があった。

したがって、本発明の目的は、食品、飲料及び医薬品に自由に添加できるようにするため、 β -グルコオリゴ糖の苦味を除去する方法を提供することにある。

「課題を解決するための手段」

本発明者は、ダイエタリー甘味料及び腸内フローラ改善物質として有用な β -グルコオリゴ糖について種々研究した結果、その還元処理物は苦味が消失し、良好でまろやかな甘味を呈することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の β -グルコオリゴ糖の苦味除去法は、 β -グルコオリゴ糖を還元処理することを特徴とする。

以下、本発明について具体例を挙げて更に詳細に説明する。

本発明で用いる β -グルコオリゴ糖は、種々の微生物起源の β -グルコシダーゼをグルコース及

に伴ない減少又は消失するため、腸内のビフィズス菌を増加させる各種の試みがなされている。

このような中で、ビフィズス菌増殖性オリゴ糖が最近脚光を浴びており、ビフィズス菌増殖効果を有するものとして、フラクトオリゴ糖、コンニャクオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖などが報告されている。

ところで、 β -グルコシド結合からなるグルコオリゴ糖（以下、 β -グルコオリゴ糖という）は、グルコースを β -1,6結合及び/又は β -1,4結合させて得られる糖質であり、これらの β -グルコシド結合は、体内酵素で分解できないため、低カロリーの糖質として利用できる。また、本発明人は、これらの β -グルコオリゴ糖がビフィズス菌及び乳酸菌に対する増殖促進効果を有していることを見出し、 β -グルコオリゴ糖からなる腸内フローラ改善物質を既に提案している（特願平2-61935号参照）。

「発明が解決しようとする課題」

しかしながら、 β -グルコオリゴ糖は、特有の

び/又は β -グルコオリゴ糖に作用させ、 β -グルコシダーゼが具備する縮合・転移作用の極限機能を最大限に發揮させることにより容易に高収率で製造することができる。この方法については、先に本発明者らが提案した特開平1-222779号、特願平1-41289号に詳細に説明されている。

この製造方法の概略を説明すると、 β -グルコシダーゼとしては、各種微生物起源のものを用いることが可能であり、例えば、糸状菌のトリコデルマ・ビリディ (*Trichoderma viride*)、トリコデルマ・リーサイ (*Trichoderma reesei*)、トリコデルマ・コニンギー (*Trichoderma koningii*)、アスペルギルス・ニガー (*Aspergillus niger*)、ペニシリウム・フリクエンタヌス (*Penicillium frequentans*)等、木材腐朽菌のポリボラス・トウリビフェリ (*Polyporus tulipiferae*)、クリソスボリウム・リグノルム (*Chrysosporium lignorum*)、シゾフィラム・コミューン (*Shizophyllum commune*)等、また、細菌のシードモナス・フルオレッセンス (*Pseudomonas*

fluorescens var. cellulosol), セルロモナス・ウダ (Cellulomonas uda)、クロストリディウム・サーモセラム (Clostridium thermocellum)、ルミノコッカス・アルバス (Ruminococcus albus)等の微生物起源の酵素が好ましく用いられる。これらの微生物は、いずれも公知のものであり、容易に入手し、酵素を調製することができる。

また、基質としては、D-グルコース及び/又は β -グルコオリゴ糖が用いられる。ここで、基質となる β -グルコオリゴ糖は、セロビオース、ゲンチオビオース、あるいはそれ以上の重合度のゲンチオオリゴ糖などを意味している。基質として β -グルコオリゴ糖を用いた場合には、本酵素反応によってより高重合度の β -グルコオリゴ糖を得ることができる。特に好ましくは、基質としてグルコース、セロビオース、ゲンチオビオースから選ばれた少なくとも一種が用いられる。

こうして β -グルコシダーゼをグルコース及び/又は β -グルコオリゴ糖に作用させると、反応生成物として、セロビオース、ゲンチオビオ

ース、4-O-β-D-ゲンチオリゴシル-D-グルコース、6-O-β-D-ゲンチオオリゴシル-D-グルコースなどの各種 β -グルコオリゴ糖が得られる。ここで、4-O-β-D-ゲンチオリゴシル-D-グルコースとは、4-O-β-D-ゲンチオビオシル-D-グルコース、4-O-β-D-ゲンチオトリオシル-D-グルコースあるいはそれ以上の重合度のものを意味する。また、6-O-β-D-ゲンチオオリゴシル-D-グルコースとは、6-O-β-D-ゲンチオビオシル-D-グルコース(ゲンチオトリオース)、6-O-β-D-ゲンチオトリオシル-D-グルコース(ゲンチオテトラオース)あるいはそれ以上の重合度のゲンチオオリゴ糖を意味する。

これらの反応生成物は、使用する酵素によっても変化するが、基質としてグルコースやセロビオースを用いた場合には、上記各種の β -グルコオリゴ糖が何種類か混在して生成されやすい傾向がある。また、基質としてゲンチオビオースを用いた場合には、反応生成物として、6-O-β-D-ゲンチオビオシル-D-グルコース、6-O-β-D-ゲン

チオトリオシル-D-グルコースなどのゲンチオオリゴ糖のみが生成されやすい傾向がある。

なお、酵素反応条件について説明すると、基質濃度は、特に限定されないが、通常1~90% (固形量/容積) が好ましく、5~80% (固形量/容積) が更に好ましい。また、基質に対する酵素濃度は、高ければ高いほど良いが、通常、基質1g 当り100 mg 以上使用することが好ましい。反応温度及び反応pHは、使用酵素の最適反応条件下で行えばよい。通常、反応温度は、30~80°Cが好ましく、50~70°Cがより好ましい。反応pHは3~8程度が好ましい。反応時間は、目的とする β -グルコオリゴ糖が十分生成・蓄積される時間とすればよいが、通常、2分から72時間程度が適当である。反応の方法は、基質に酵素を添加して行えばよく、あるいは酵素を適当な固定化剤に吸着させて固定化酵素とし、この固定化酵素を用いる連続反応方式で行ってよい。なお、こうして得られた反応生成物を更に各種の方法で分離して、各種の β -グルコオリゴ糖をそれぞれ分離・精製する

こともできる。

本発明では、上記のようにして得られた β -グルコオリゴ糖を還元処理する。還元処理は、糖アルコールの製造などにおいて従来より採用されている接触還元(水添)法が採用される。例えば、 β -グルコオリゴ糖の40~60重量%濃度の水溶液を調製し、この水溶液に、例えばラネー・ニッケル、白金カーボン、ルテニウム・カーボン、パラジウム・カーボン等の金属の還元触媒を添加する。そして、水素圧力を50~200 kg/cm²とし、温度80~170 °Cの条件下で、30分~数時間攪拌して反応させる。反応終了後は、例えば活性炭を加えて触媒を除き、更にイオン交換樹脂を通して脱塩し、必要に応じて濃縮又は乾燥して β -グルコオリゴ糖の還元処理物を得ることができる。

こうして得られた β -グルコオリゴ糖の還元処理物は、 β -グルコオリゴ糖に特有な苦味が消失し、まろやかな甘味を呈している。したがって、ダイエクリー甘味料として各種の食品、医薬品に使用でき、保湿性に富むことから食品の保湿剤の

他、結晶防止剤、照り、ボディなどの付与剤などとしても有効に利用できる。更に、 β -グルコオリゴ糖の還元処理物は、ビフィズス菌及び乳酸菌に対する増殖促進効果を有しており、腸内フローラ改善作用をもたらす健康食品用機能性糖質としても利用できる。

なお、 β -グルコオリゴ糖の還元処理物を食品や医薬品に甘味料として添加する場合、甘味がやや不足するときは、他の甘味料、例えばスクロース、水飴、ブドウ糖、マルトース、異性化糖、蜂蜜、ソルビトール、マルチトール、ラクチトール、L-アスパラチルフェニルアラニンメチルエステル(アスバルテーム)、サッカリン、グリチルリチン、ステビオシドなどから選ばれた少なくとも一種と併用してもよい。

β -グルコオリゴ糖の還元処理物は、酸味、塩味、から味、渋味、旨味などの他の呈味を有する各種の物質とよく調和するので、例えば醤油、味噌、マヨネーズ、ドレッシング、食酢、中華の素、天つゆ、ソース、ケチャップ、焼肉のタレ、カレー

ンスタントジュース、インスタントコーヒーなどの即席飲食品などの各種飲食物、嗜好品にも使用できる。

更に、 β -グルコオリゴ糖の還元処理物を、他の生理活性物質、例えば食物繊維、乳酸菌、ビフィズス菌、ビタミン類などと混合して、健康食品、医薬品などとしてもよい。その他、飼料、肥料、化粧品など経口使用するもの全般に添加することができる。

なお、各種食品、飲料、医薬品等の原料への β -グルコオリゴ糖の還元処理物の添加量は、特に限定されないが、0.5～50重量%とすることが好ましく、1.0～30重量%とすることが更に好ましい。

「作用及び効果」

本発明によれば、 β -グルコオリゴ糖を還元処理することにより、 β -グルコオリゴ糖の苦味を消失させて、まろやかな甘味を付与することができる。この還元処理物は、 β -グルコオリゴ糖と同様に、ダイエタリー甘味料、腸内フローラ改

ルバー、シチューの素、スープの素、ダシの素、複合調味料、みりんなどの各種の調味料に使用できる。また、せんべい、あられ、餅類、まんじゅう、ういろう、あん類、羊羹、ゼリー、カステラ、飴玉などの各種和菓子、パン、ビスケット、クラッカー、クッキー、パイ、プリン、バタークリーム、シャークリーム、スポンジケーキ、ドーナツ、チョコレート、チューインガム、キャラメル、ハードキャンディーなどの各種洋菓子、アイスクリーム、シャーベットなどの氷菓子、果実のシロップ漬、氷密などのシロップ類、フランベースト、ピーナッツベースト、フルーツベーストなどのペースト類、ジャム、マーマレード、シロップ漬、糖果などの果実加工品、福音漬、千枚漬、らっきょう漬などの漬物類、ハム、ソーセージなどの畜肉製品類、かまぼこ、竹輪などの魚肉製品、各種珍味類、佃煮類の他、ビール、リキュール、酒等のアルコール飲料類、コーヒー、ココア、ジュース、炭酸飲料、スタミナドリンク、乳酸飲料、乳酸菌飲料などの清涼飲料水、イ

物質としての効果を有している。したがって、各種の食品や医薬品の材料として幅広く使用でき、ダイエタリー甘味料、腸内フローラ改善物質としての効果を付与することができる。

「実施例」

以下に、本発明を実施例で詳細に説明する。

実施例1

(イ) β -グルコース300 gに、トリコデルマ・ビリディ(*Trichoderma viride*)起源の粗セルラーゼ製剤「メイセラーゼ」(商品名、明治製薬㈱製)より精製して調製した β -グルコシダーゼを、 5.8×10^6 単位(500 ml)添加し(グルコース約60%, v/v), pH5.0, 温度60°Cで48時間反応を行った。反応終了後、100°Cで5分間加熱処理して反応を停止させ、常法により活性炭脱色、脱イオン精製した後、固形分72% (w/w)まで減圧濃縮した。得られた濃縮液の糖組成を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果を第1表に示す。なお、高速液体クロマトグラフィーの分析条件は、下記の通りである。

第1表

カラム：島津製作所製 SCR-101

検出器：示差屈折計

カラム温度：55°C

カラム流速：0.8 ml/min

(口) 次いで、(イ) で得られた反応生成糖液を、内径 2 cm、長さ 120 cm のジャケット付(60 °C)カラムにカチオン交換樹脂「Dowex 99」(Na⁺型、ダウケミカル社製)を充填した後、樹脂量当り 5 ~ 7 % (v/v) の固体分となるように上記糖液を負荷し、空間速度 (SV·hr⁻¹) 0.35で分画し、ゲンチオオリゴ糖画分を集めた。この画分の糖組成を第1表に示す。收率はゲンチオオリゴ糖含有量の 98% が回収され、本操作を 10 回繰り返して約 40 g のゲンチオオリゴ糖を得た。これを凍結乾燥して粉末化した。

(以下、余白)

糖の種類	調製工程	
	(イ)	(ロ)
グルコース	70.8%	1.8%
ゲンチオビオース	21.9%	73.7%
ゲンチオトリオース	6.0%	20.2%
ゲンチオテトラオース	1.3%	4.3%

(ハ) 上記のようにして得られたβ-グルコオリゴ糖含量が 80% 以上であるオリゴ糖シロップ(固体分 50%) 200 g を、500 ml 容のオートクレーブに仕込み、ラネー・ニッケル触媒 12 g を展開して加え、フランジを閉めた後、常温で、圧力 120 kg/cm² に達するまで水素を充填する。次いで、700 回/分の速度で攪拌しながら、温度を上げ、130 °C で 4 時間反応させた後、放冷し、反応液を取り出した。この反応液に、活性炭 2 g を加えて攪拌し、濾過した後、イオン交換樹脂で脱塩して還元処理したβ-グルコオリゴ糖を得た。

この還元処理物の水素添加率を求めるため、還

元処理前と処理後のオリゴ糖液の還元糖量を、ソモギーネルソン法により測定した結果、99.4% が還元されていた。

還元処理前と処理後のオリゴ糖液について、7 名の経験豊かなパネラーにより官能試験を行なった。糖液濃度は 5.0, 0.1, 0.05, 0.025, 0.005% とし、苦いと感じた人の人数により判定した。

その結果を第2表に示す。

第2表

糖液濃度(%)	苦味を感じた人数(7名中)	
	還元前	還元後
5.0	7	0
0.1	7	0
0.05	4	0
0.025	2	0
0.005	1	0

以上の結果から、試験した濃度において、還元処理後の糖液に、苦味を感じた人はなく、β-グルコオリゴ糖の還元処理物は、苦味が除去されて

いることがわかる。

実施例 2

実施例 1 の (ハ) におけるオリゴ糖シロップを β-グルコオリゴ糖含量が 45% 以上のオリゴ糖シロップ(固体分 50%) 200 g に代え、後は実施例 1 と同様にして β-グルコオリゴ糖の還元処理物を得た。この還元処理物について、実施例 1 と同様に水素添加率を測定したところ、99.1% が還元されていた。この還元処理物も苦味が消失して良好な味覚を有するものであった。

実施例 3 (ハードキャンディーの製造)

50% スクロース水溶液 500 ml に、実施例 1 の (ハ) で得た β-グルコオリゴ糖の還元処理物を含有するシラップを 100 g 加熱溶解させ、次いで減圧下で水分が 2% 以下になるまで加熱濃縮し、これにクエン酸 5 g 及び少量のレモン香料と着色料を混和し、常法に従って成形し、ハードキャンディーを得た。

本品は、苦味のない良好な味覚を有するハードキャンディーであった。

実施例4 (ゼリーの製造)

ゼラチン36 g、上白糖84 g、実施例2で調製したβ-グルコオリゴ糖の還元処理物を含有するシラップを28 g、ワイン420 g、水413 gを用いて常法によりゼリーを調製した。すなわち、あらかじめ配合量の1/2の水でゼラチンを膨潤させておき、残りの水に上白糖と上記シラップを加えて加熱・溶解して沸騰させ、これに膨潤ゼラチンを加えて再び沸騰させる。この溶液を氷水で冷却し、50℃に至った時にワインを加え、更に冷却して粘りが出はじめたらカップに分注し、フタをして5℃の冷蔵庫で凝固させて製品とした。

本品はほどよい甘さで、高級な味覚を呈していた。

特許出願人 日本食品化工株式会社

両代理人 弁理士 松井茂